

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①⑪ N° de publication :

2 793 801

(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national :

99 06471

⑤① Int Cl<sup>7</sup> : C 09 D 133/08, C 09 D 5/03, B 27 K 3/34, C 23 F 11/  
173 // (C 09 D 133/08, 177:00, 167:00)

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 21.05.99.

③⑦ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 24.11.00 Bulletin 00/47.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : ELF ATOCHEM SA Société anonyme  
— FR.

⑦② Inventeur(s) : LOYEN KARINE, DUQUE BAUDOUIN  
et LINEMANN REINHARD.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) :

⑤④ REVETEMENT ISOLANT ET PROTECTEUR FORMULE AVEC UN POLYCONDENSAT HYDRODISPERSIBLE.

⑤⑦ L'invention décrit un revêtement de surface isolant et  
protecteur pouvant être utilisé notamment contre la remon-  
tée des tanins et contre la corrosion instantanée.

Le revêtement de l'invention peut être obtenu par appli-  
cation sur la surface à traiter d'une dispersion contenant un  
polycondensat hydrodispersible tel que un polyamide ayant  
un groupe fortement hydrophile, et un polymère acrylique,  
vinylique et/ ou styrénique.

FR 2 793 801 - A1



## REVETEMENT ISOLANT ET PROTECTEUR FORMULE AVEC UN POLYCONDENSAT HYDRODISPERSIBLE.

L'invention se rapporte au domaine du traitement de surface de  
5 matériaux divers, en particulier au traitement de surface du bois et de l'acier  
et plus particulièrement au revêtement isolant et protecteur, empêchant la  
migration de composés hydrosolubles présents à la surface et au sein du  
matériau vers la surface du revêtement.

De manière générale, les compositions utilisées pour le traitement de  
10 surface des matériaux tels que les métaux, le papier, le verre, le bois, les  
matériaux de construction peuvent être aqueuses ou à base de solvants  
organiques.

L'utilisation de formulations aqueuses, malgré leurs avantages  
pratiques et écologiques, se heurte au problème de migration des  
15 substances colorantes hydrosolubles présentes à la surface et dans le  
matériau à revêtir. Au contact d'une formulation aqueuse, ces substances  
hydrosolubles se solubilisent et remontent à la surface. Ainsi par exemple  
certaines espèces de bois, telles les espèces tropicales, sont riches en  
substances colorantes hydrosolubles, appelées tanins. Quand ces bois non-  
20 traités sont revêtus d'un système aqueux (comme une peinture latex) les  
tanins sont extraits du substrat et migrent à la surface, qu'ils colorent de  
façon inesthétique. La coloration se manifeste à travers des couches  
successives, à moins qu'une couche isolante ne bloque la remontée de la  
substance colorante.

25 Le même problème de migration se pose pour la rénovation de murs  
contaminés par un dépôt jaunâtre laissé par la fumée de cigarette, par la  
suie qui migre à travers la paroi de la cheminée, par les taches d'humidité  
consécutives à une fuite d'eau ou à un défaut d'étanchéité du bâtiment.

De même, quand un système aqueux est appliqué sur de l'acier non  
30 traité, des taches de rouille apparaissent quasi instantanément à la surface.  
Le phénomène est appelé corrosion instantanée.

Ces substances colorantes ne sont en général pas solubles dans les solvants organiques des peintures glycéro-phtaliques; de sorte que l'application d'un système traditionnel non-aqueux règle le problème. Avec un système à l'eau par contre, tous les constituants (le liant, la pigmentation, les additifs et les solvants) doivent être sélectionnés dans l'optique d'optimiser le pouvoir isolant du revêtement. Ces choix sont souvent effectués aux dépens d'autres propriétés d'usage, telles que la facilité d'application, le temps ouvert, l'aspect, le brillant, l'adhérence, de sorte que le résultat final ne donne que moyennement satisfaction tout en n'assurant que, partiellement, l'objectif de bloquer la remontée des substances hydrosolubles.

Certaines de ces substances colorantes, hydrosolubles à pH basique, ont un caractère anionique. Une stratégie pour les immobiliser est de les rendre insolubles en les précipitant par des résines cationiques insolubles. US 3.494.878, déposé en 1970, décrit l'effet de blocage des tanins et de la corrosion instantanée obtenu par la combinaison d'un latex filmogène et d'une résine insoluble cationique ou anionique. La demande de brevet WO 94/29393 exploite de même les propriétés bloquante d'une résine cationique non-filmogène utilisée en combinaison avec une dispersion aqueuse filmogène compatible pour formuler un fluide de correction aqueux. EP 322 188 (921007) invoque le même principe pour améliorer la résistance à l'eau par la fixation des tensioactifs anioniques sur une dispersion aqueuse d'un polymère non-filmogène et insoluble, fonctionnalisé par une base faible. Une amélioration du blocage des tanins est mentionnée comme bénéfice additionnel de la combinaison. Il est remarquable que la résine faiblement basique perde son efficacité de blocage lorsqu'elle est filmogène. Dans le brevet US 3.494.878, on observe déjà que certaines espèces de tanins échappent au pouvoir bloquant de la résine cationique, qu'une résine anionique serait plus efficace à fixer.

Une combinaison des fonctionnalités cationique et anionique offre un champ d'efficacité de blocage plus large. Selon EP 837110, la résine

échangeuse d'ions cationique (typiquement un copolymère divinylbenzène-styrène portant un ammonium quaternaire), combinée, comme dans US 3.494.878, avec le polymère en émulsion, est activée par un polymère anionique hydrosoluble.

5 US 5,141,784 décrit un traitement d'un bois riche en tanins qui consiste dans l'application d'assez de sel d'acide carboxylique et/ou d'un polymère hydrosoluble fonctionnalisé par des groupes aminés quaternisables et de poids moléculaire de 50 à 300.000. US 5,051,283 décrit un revêtement aqueux qui comporte un sel alcalin d'un acide mono- ou  
10 dicarboxylique et un polymère hydrosoluble portant des groupes aminés quaternisables et de poids moléculaire 50 à 300.000.

US 4,075,394 décrit le traitement d'un bois riche en tanins par une polyaziridine.

Des nombreux documents décrivent la fonctionnalisation de  
15 dispersions de polymères d'addition à base de monomères vinyliques ou éthyléniquement insaturés par des monomères aminés, éventuellement quaternisés, pour le revêtement. EP 290777 et US 4.760.110 revendiquent l'obtention de latex amphotères par un procédé en 2 étapes. US 3.404.114  
recourait déjà en 1968 à un procédé séquencé pour introduire une  
20 aminoacrylate dans un latex fonctionnalisé. Le MATBAE est introduit en 2<sup>de</sup> étape après neutralisation pour obtenir un latex stable. Le latex décrit dans EP 587333 (940316) comporte un polymère insoluble et fonctionnalisé amine tertiaire greffé sur un polymère hydrosoluble fonctionnalisé acide. Le latex est stable et est formulé en lasure semi-transparente, résistante à  
25 l'eau et présentant un bon temps ouvert. Le blocage des substances hydrosolubles n'est toutefois pas revendiqué.

La présence de groupes fonctionnels aminés ne confère pas ipso facto l'efficacité de blocage des tanins et diverses taches : La formulation joue en effet un rôle déterminant : le pH de formulation, le choix de l'agent  
30 neutralisant, la présence d'oxyde de zinc, de sels de zirconium ou de zinc contribuent à la formation de complexes efficaces :

Selon EP 407085 (1991), antérieurisé par US 375 653 (05/07/89), il est possible d'obtenir une efficacité de blocage des tanins équivalente à celle d'un primaire glycéro-phtalique en phase solvant en formulant un latex fonctionnalisé cationique à pH acide à neutre avec un dispersant aminosilane.

EP 622427 (941102) et US 5,527,619 (960618) décrivent une combinaison d'un polymère fonctionnalisé acide avec un aminosilane, qui confère d'excellentes propriétés de blocage des tanins et des taches diverses.

EP 192077 décrit la formulation d'un primaire à base d'une dispersion comprenant un complexe zinc-amine de polymère hydrosoluble. Le primaire en question bloque efficacement les tanins du bois. US 5,681,880 revendique une amélioration du précédent brevet en suggérant de remplacer les complexes de zinc par des complexes de zirconium hydrosolubles.

La demanderesse vient de découvrir que les problèmes évoqués précédemment peuvent être résolus plus simplement par un traitement du substrat par une dispersion aqueuse à base d'un polycondensat hydrodispersible et/ou d'un polymère à base de monomères vinyliques ou éthyléniques polymérisés radicalairement.

Il est aussi possible de formuler un revêtement avec une dispersion selon l'invention qui présente un bon pouvoir isolant et des bonnes propriétés applicatives et ceci sans l'utilisation des pigments actifs et additifs spécifiques.

L'objet de l'invention est l'utilisation de la dispersion aqueuse telle que décrite précédemment pour le traitement de surface de divers supports tels que bois, textile, cuir, papier, métal, verre et matériaux de construction.

La dispersion selon l'invention constitue à la fois un liant actif et un liant universel. En effet ; elle confère par elle-même un bon pouvoir isolant et protecteur sans faire appel à des constituants actifs particuliers, quoiqu'une adjonction de ceux-ci permette de renforcer ces effets ( liant

actif ). En même temps la composition se prête aux méthodes conventionnelles de formulation et permet d'obtenir de bas taux de composés organique volatils. Ceci génère un avantage écologique non négligeable.

5 Le traitement selon l'invention présente de bonnes propriétés en application : un bon potentiel de brillant, un bon rendu, un faible collant. Il satisfiera ainsi au cahier de charge tant en primaire sur bois et métal qu'en finition. Par ailleurs, la dispersion selon l'invention est susceptible d'être modifiée et formulée à volonté selon les exigences de l'application visée.

10 Le traitement de l'invention est obtenu à partir d'une dispersion aqueuse contenant au moins un polymère de polyaddition radicalaire et un polycondensat hydrodispersible.

Le polycondensat hydrodispersible est typiquement un polyester, un polyester-amide, un polyétherester amide ou une polyamide dont le  
15 caractère hydrodispersible est lié à l'incorporation de groupements sulfates ou sulfonates. Des compositions précises de polyesters et de polyester-amides, ainsi que leur procédé de fabrication, sont contenus dans US 5, 277, 978 WO 95/05413 , WO 95/01382 et EP 532961. Par ailleurs, des polyamides hydrodispersibles sont décrites précisément dans WO  
20 98/500450, WO 98/03567.

Le polycondensat peut contenir aussi un site de greffage tel que une double liaison réactive par polymérisation radicalaire.

La dispersion de l'invention peut être obtenue de diverses manières. Selon une forme le polycondensat hydrodispersible pris sous la forme d'une  
25 poudre ou d'une dispersion aqueuse est mélangé avec une dispersion aqueuse contenant le polymère acrylique, vinylique et/ou styrénique.

Selon une autre forme le polymère acrylique, vinylique et/ou styrénique est obtenu par la polymérisation radicalaire en émulsion aqueuse d'au moins un monomère acrylique, vinylique et/ou styrénique en présence  
30 d'au moins un polycondensat hydrodispersible qui joue alors le rôle de

colloïde protecteur et permet de réduire, voire d'éliminer totalement lors de la synthèse, les tensioactifs micromoléculaires nuisibles à l'application.

Pour réaliser la dispersion selon cette dernière forme on procède de la manière suivante :

5 Dans un premier temps on prépare le polycondensat hydrodispersible insaturé par polycondensation et fonctionnalisation à l'aide d'un limitateur de chaîne selon le mode opératoire décrit ultérieurement, ensuite on prépare une dispersion aqueuse de préférence de 0,1 à 40% en poids du polyamide et on l'introduit en fond de cuve du réacteur. La  
10 température du milieu est portée aux températures habituelles pour les polymérisations en émulsion (classiquement de 50°C à 80°C). Le(s) monomère(s) ( A ) ou le(s) mélange(s) de monomères acryliques, vinyliques et/ou styréniques est alors coulé à vitesse constante sur la dispersion suivant les procédés semi-continus ou séquencés connus de l'homme du  
15 métier. Une solution aqueuse d'amorceur hydrosoluble du type de ceux utilisés classiquement en émulsion, est coulée parallèlement dans le réacteur de manière à initier la polymérisation radicalaire du ou des monomères. Eventuellement une première coulée de monomères hydrophiles peut être réalisée avant d'additionner, dans une seconde étape,  
20 le(s) mélange(s) de monomères plus hydrophobes pour favoriser un mécanisme de core-shell inverse et l'obtention de particules de faible taille. Une solution faiblement concentrée de tensioactif macromoléculaire peut également être coulée.

Le monomère A est choisi dans le groupe contenant :

25 1. Les monomères relativement hydrophiles tels que les amides et esters alkyl ou hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> des acides (méth)acryliques et d'autres acides insaturés, les acides acrylique, méthacrylique et itaconique, les esters de l'alcool vinylique, l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile, la crotonaldéhyde, les (méth)acrylates porteurs de groupements hydrophiles  
30 tels que les segments à base de polyoxyéthylène.

2. Les monomères hydrophobes tels que :

Les (méth)acrylates d'alkyles en C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>, les styréniques, les vinyliques, les diéniques, les (méth)acrylates contenant un atome d'azote substitué tels que le méthacrylate de t-butyle aminoéthyle, le méthacrylate de diéthyle aminoéthyle.

- 5           Le monomère A préféré est choisi parmi :
- acide acrylique
  - acide méthacrylique
  - (méth)acrylate substitué par des hydroxyalkyls (HEMA, etc...)
  - (méth)acrylates substitués par des alkyl C<sub>n</sub>, n < 3
- 10          styrene
- acrylate de butyle
  - acrylate d'éthyl hexyle
  - (méth)acrylate d'octyle.

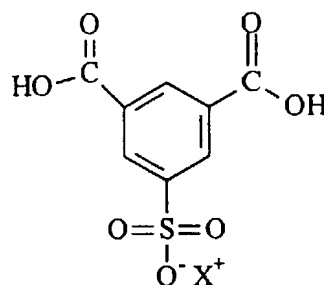
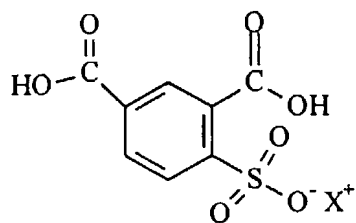
Préférentiellement les polycondensats utilisés pour réaliser la

15 dispersion de l'invention sont des polyamides hydrodispersibles ayant au moins une insaturation, désignés ci-après par PAHDI. Ils sont obtenus par polycondensation et fonctionnalisation à l'aide d'un limiteur de chaîne porteur d'un groupement insaturé polymérisable par voie radicalaire.

De manière générale la polycondensation est réalisée entre un

20 diacide et une diamine. L'hydrodispersabilité est obtenue grâce à un monomère, en général un diacide contenant le motif issu d'un sel d'un métal alcalin de l'acide 2 ou 1-sulfo-isophtalique, le sel pouvant être un sel de sodium, de potassium, de lithium ou d'amine répondant à la formule suivante :





X = Na, K, Li

Comme diacides on peut citer : les acides isophtalique, adipique, azélaïque, sébacique, dodécandioïque, butane-dioïque, 1,4-cyclohexyl dicarboxylique, téréphtalique (taux inférieur à 12 % pond), les acides gras dimérisés (ces acides gras dimérisés ont de préférence une teneur en dimère d'au moins 98 % ; de préférence ils sont hydrogénés ; ils sont commercialisés sous la marque "PRIPOL" par la société "UNICHEMA", les grades les plus intéressants sont les PRIPOL 1008, le PRIPOL 1009 et le PRIPOL 1013 ou sous la marque Empol par la société HENKEL).

Comme diamines on peut citer l'hexaméthylènediamine, la tetraméthylènediamine, l'octaméthylènediamine, la décaméthylènediamine, la dodécaméthylènediamine, le 1,5-diamino-hexane, le 2,2,4-triméthyl-1,6-diamino-hexane, la pipérazine, le 3,3'-diméthyl-4,4'diaminodicyclohexyl-méthane, le 4,4'-diamino-dicyclohexyl-méthane, le 2,2'-(4,4'-diaminodicyclohexyl)-propane, isophoronediamine, le 1,4-diamino-cyclohexane, la méth-xylylène-diamine. Il est également possible d'utiliser des polyols diamines commercialisées sous le nom "Jeffamine" par la société Huntsman Corp. Les grades préférés sont le Jeffamine D400 et le Jeffamine D2000. Ces chaînes polyéthers augmentent notamment l'hydrophilie des résines. Leur taux pondéral peut atteindre jusqu'à 60 %.

On peut remplacer les diacides et les diamines par les acides aminés ou les lactames tels que la caprolactame, l'énanthalactame, la lauro lactame, leurs formes ouvertes et l'acide 11-amino-undécanoïque.

Comme limitateur de chaîne on peut utiliser :

Les composés insaturés, porteurs des groupes susmentionnés, pouvant appartenir à différentes classes de composés organiques. Ils

peuvent être notamment du type  $R^1R^2C=CR^3X$  (1) où les groupes ou les atomes  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ , semblables ou différents, sont : H, halogène, alkyle, aryle, en particulier phényle, et carboxyle, norbornyle, thiényle, pyrrolyle ou furanyle, tandis que le groupe actif X peut être :

5  $-(CH_2)_nCOOH$  avec  $n = 0$  à  $17$  ;  $-CH_2NH(CH_2)_{11}COOH$  ;  $-(OCH_2CH_2)_kOH$  avec  $k = 20$

$-COO$ -glycidyl ;

$Y-C_6H_4-(CH_2)_n$ ,  $-COOR$  avec  $n' = 0$  ou  $1$ , Y étant  $-COO$ ,  $-CONH$ ,

R étant H, alkyle ou aryle ;

10  $-CH_2OH$  ;  $-(CH_2)_mNH_2$  avec  $m = 0$  à  $18$  ou  $-(OCH_2CH_2)OH$ .

Ainsi, des exemples particulièrement favorables des composés selon formule (1) sont-ils : acides ou esters des acides non saturés, acrylique, méthacrylique, cinnamique, crotonique, citraconique, itaconique, vinylacétique, undécylénique, maléique, fumarique, 5'-norbornène-2  
15 acrylique, 3'-furanyl-2 acrylique, 3'-pyrrolyl-2 acrylique, N-allyl aminobezoïque, N-acryloyl ou N-méthacryloyl p-aminophénylacétique, N-allyl amino-11-undécanoïque, et autres, similaires.

Un autre type de composés insaturés, convenant au procédé suivant l'invention, peuvent être possibles sans se limiter : les acides et les esters  
20 N-maléimido : hexanoïques, p.benzoïques, dodécanoïques, etc. On peut également citer les anhydrides et les imides dérivés des anhydrides tels que tétrahydrophthalique, p. N-maléimido benzoïque, p-(endo-cis-bicyclo(2,2,1)-5 heptène-2,3 dicarboxylique).

Lors de la préparation des dispersions de l'invention il est nécessaire  
25 que le nombre de particules de PAHDI dans le réacteur soit suffisamment important pour que le monomère puisse être additionné et polymérisé à des vitesses élevées. Il existe, suivant la composition et les caractéristiques du copolyamide utilisé, une fenêtre optimale dans laquelle ces conditions sont obtenues (pour une valeur minimale de concentration de 0,1%). Nous avons  
30 également observé que les interactions entre les monomères et le polyamide varient suivant la polarité des monomères utilisés. Il est donc nécessaire

d'optimiser le procédé de synthèse (température, nature des amorceurs) suivant la nature du polyamide et des monomères vinyliques ou acryliques surpolymérisés.

Par rapport aux dispersions classiques obtenues par polymérisation et qui contiennent généralement de 1 à 3 parts de tensioactifs de faible  
5 masse qui peuvent diffuser hors des films de peinture, les dispersions obtenues par cette invention à partir de 0,1 à 10% en poids de polyamide, présentent l'avantage d'avoir des faibles tailles, de préférence inférieures à 120 nm et de ne contenir que des quantités très faibles de tensioactifs  
10 macromoléculaires et une proportion majoritaire de tensioactif de masse élevée ce qui a pour effet de limiter au maximum les espèces susceptibles de migrer dans les films. De plus, le greffage du polyamide au copolymère acrylique, vinylique et/ou styrénique décrit dans la présente invention supprime totalement la migration de ce tensioactif macromoléculaire hors  
15 du film. Cette propriété limite la détérioration des films dans le temps, supprimant en particulier les phénomènes d'exsudation, de sensibilité à l'eau et de perte d'adhésion sur les substrats.

Le comportement de la dispersion vis-à-vis des charges minérales utilisées habituellement peut être amélioré par la présence en périphérie des  
20 particules de latex d'un polyamide porteur de groupement ionique et/ou polaire. Le greffage quand il existe peut stabiliser les interactions entre charges minérales et particules de latex au cours de la formation du film de peinture, assurant ainsi une meilleure cohésion et une meilleure résistance à l'abrasion, en particulier à l'abrasion humide.

25 La dispersion de l'invention, quelque soit son mode d'obtention est constituée de :

- 0,1% à 100% en poids du poids total des particules de polymères de polycondensat, et de préférence de 0,1% à 40%, et de

- 99,9% à 0% en poids du poids total des particules de polymères  
30 de polymères acryliques, vinyliques et/ou styréniques, avec une préférence allant de 60% à 99,9%.

La taille des particules est comprise entre 20 nm et 1  $\mu$ m, de préférence inférieure à 120 nm.

Le revêtement est formulé ou non avec des pigments et charges, et sera en conséquence opaque ou (semi)-transparent. Les additifs ou pigments actifs, généralement introduits pour obtenir le blocage des substances colorantes, peuvent être aussi utilisées dans le revêtement selon l'invention afin de renforcer l'effet isolant et protecteur. Les enductions obtenues après formulation peuvent être filmogènes ou non-filmogènes.

Le revêtement selon l'invention est obtenu par l'application sur le support à traiter et le séchage d'une composition selon l'invention.

La composition peut être formulée ou non.

Le séchage peut être effectué à température ambiante ou à chaud, à pression atmosphérique ou à pression réduite.

Selon la composition en monomères de la dispersion et sa formulation, le revêtement convient à l'enduction de substrats inorganiques (maçonnerie, murs à rénover, ...), organiques (bois, papier, cuir, ...) et métalliques.

Le revêtement est caractérisé par le pouvoir de bloquer la remontée des espèces hydrosolubles, en particulier celles, comme la nicotine, les tanins du bois ou les sels métalliques, qui provoquent une coloration uesthétique de la surface du film .

Appliqué sur métal, le revêtement selon l'invention permet d'obtenir une protection contre la corrosion instantanée à celle accessible par une formulation à base d'un latex conventionnel.

Exemples

Exemple 1 : Préparation d'un polyamide hydrodispersible à insaturation (PAHDI) monoinsaturé par l'acide cinnamique.

On opère dans un réacteur de 4 litres de capacité, à trois tubulures : entrée de gaz, communication avec un système de distillation comprenant un condenseur relié à un récepteur de distillat, ainsi qu'un agitateur à ancre. Dans ce réacteur, on introduit :

339.0g de lactame 6 soit 3.0 mole, 196.5g de sel AH (sel d'acide adipique et d'héxaméthylènediamine) soit 0.75 mole, 187.34g d'héxaméthylènediamine soit 1.615 mole, 168.5g d'acide isophtalique soit 1.015 mole, 161.0 de mono sel de sodium de l'acide sulfo isophtalique soit 0.6 mole, et 22.5g d'acide cinnamique soit 0.152 mole ce qui correspond à une unité d'acide cinnamique par chaîne PAHDI et 50g d'eau.

Le réacteur est purgé à l'azote, puis chauffé toutes vannes fermées jusqu'à 200°C matière en 1 heure, la pression est alors de 6.0 bar. Ensuite, sous agitation, la température est montée en 1 heure à 240°C, la pression est alors de 15 bars. On laisse la réaction se faire à 240°C matière pendant 4 heures, la pression atteint à la fin des 4 heures de palier 18 bar et se stabilise, ce qui veut dire premièrement que tous les monomères réagissent et deuxièmement que l'équilibre de formation des amides est atteint. On commence à ce moment la détente qui dure 90 minutes, la température matière à la fin de la détente est de 270°C. On fait passer un courant d'azote de 30l/h pendant 15 minutes et le PAHD est sorti du réacteur, recueilli dans un plateau refroidi pour assurer une solification rapide.

Le produit obtenu est légèrement jaune, friable, inodore. La masse moléculaire moyenne en nombre mesurée par viscosimétrie est de 6650g/mole. La Tg est de 89°C (mesuré par DSC :10K/min). Le PAHD est facilement dispersable dans l'eau jusqu'à 40% en poids. La taille des particules de la dispersion est de 62 nanomètres.

#### Exemple 2 : Préparation de dispersions selon l'invention.

##### Exemple 2.1 utilisant le PAHDI de l'exemple 1.

Dans un réacteur à double-enveloppe de 20 l équipé avec un condenseur et purgé à l'azote on ajoute 300g d'une dispersion de polyamide, décrit dans l'exemple 1 de l'invention, à 5.0% d'extrait sec.

Le réacteur est purgé à l'azote et la température est portée à 75°C sous 150tr/min. Quand la température est atteinte et stabilisée, 200g du mélange de monomères constitué de 92.0g de méthacrylate de méthyle, 104.0g d'acrylate de butyle et 4.0g d'acide acrylique et une solution de

0.8g d'amorceur TBHP (Terbutylhydroperoxyde) en 25 ml l'eau et une solution de 0.28g d'activateur FORMOPON (sel de sodium de formaldéhyde sulfoxyate) en 25 ml l'eau sont écoulés en 300 min. Après 90 min de polymérisation, une solution de 1.23g SDS en 25 ml l'eau est coulée en  
5 210min.

Après la fin de l'addition le milieu réactionnel est maintenu à 75°C pendant 60 min, puis refroidi à température ambiante et filtré sur un filtre de 100 micromètres. L'extrait sec et la taille des particules ont alors été déterminés (Tableau 1).

### 10 Exemple 3

#### Formulation

La peinture de basse CPV, dont la formulation est donnée ci-dessous, est fabriquée selon l'invention avec une dispersion acrylique sur semence PAHD : Elle est brillante et présente un bon tendu. La présente  
15 formulation ne contient pas de substances actives généralement introduites pour bloquer la remontée des substances colorantes hydrosolubles. Néanmoins, appliqué sur merbau, la coloration du film est minime après séchage. Il ne se produit quasiment pas non plus de corrosion instantanée quand la peinture est appliquée sur acier dégraissé.

20 En comparaison, la coloration par les tanins du merbau et la corrosion instantanée sont prononcés quand la peinture est formulée avec un latex standard polymérisé selon une technologie conventionnelle. Par ailleurs, les latex fonctionnalisés pour bloquer les hydrosolubles se prêtent mal à la formulation d'une peinture brillante et tendue.

25

30

Dispersion	Témoin standard avec tensioactifs	Acrylique sur PAHD
Résistance à la remontée des tanins	Médiocre	Bonne
Ecart de teinte ( $\Delta E$ Interlab)	9.9	7.3
Corrosion instantanée	Prononcé	Très faible

## REVENDICATIONS

1. Utilisation d'une dispersion aqueuse à base de particules de  
5 polymères contenant, de

- 0,1% à 100% en poids du poids total, des particules de polycondensat hydrodispersible, et, de
- 99,9% à 0% en poids du poids total, des particules de polymères acryliques, vinyliques et/ou styréniques,

10 pour le traitement de surfaces de matériaux tels que papier, textile, bois, cuir, métal, verre, matériaux de constructions.

2. Utilisation selon 1 caractérisée par ce que la dite dispersion contient préférentiellement, de

- 0,1% à 40% en poids du poids total, des particules de  
15 polycondensat hydrodispersible et, de
- 60% à 99,9% en poids du poids total, des particules de polymères acryliques, vinyliques et/ou styréniques

3. Utilisation selon 1 ou 2 caractérisée en ce que ledit polycondensat est choisi parmi les polyamides, les polyesters, les  
20 polyesteramides, les polyetheresteramides.

4. Utilisation selon la revendication 3 caractérisée en ce que le polycondensat est un polyamide.

5. Utilisation selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que la dispersion aqueuse est obtenue par mélange de la  
25 dispersion du polycondensat et éventuellement d'une dispersion du polymère vinylique, acrylique et/ou styrénique.

6. Utilisation selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que la dispersion aqueuse est obtenue par la polymérisation en présence du polycondensat hydrodispersible d'au moins  
30 un monomère vinylique, acrylique et/ou styrénique.

7. Utilisation selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que la dispersion est formulée avec un pigment, et/ou



des charges, et/ou un épaississant, et /ou d'autres adjuvants pour former une enduction filmogène ou non-filmogène ; la dispersion pouvant en particulier être formulée avec des pigments et/ou adjuvants « actifs ».

8. Utilisation selon l'une des revendications précédentes pour  
s empêcher la migration des substances colorantes d'un substrat à revêtir ; en particulier comme inhibiteur des tanins dans le traitement du bois.

9. Utilisation selon l'une des revendications précédentes comme inhibiteur de la corrosion instantanée dans le traitement de l'acier.

INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIETE INDUSTRIELLE

**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRELIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national

FA 574313  
FR 9906471

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	EP 0 554 780 A (KANSAI PAINT CO LTD) 11 août 1993 (1993-08-11) * revendications 1,16,21,23 * * page 6, ligne 41 - ligne 54 *	1-3,5,7,9
X	US 5 258 444 A (ZEZINKA EDWARD W ET AL) 2 novembre 1993 (1993-11-02) * revendications 1,21 * * colonne 7, ligne 66 - colonne 8, ligne 39 *	1,5,7-9
X	EP 0 733 681 A (BASF LACKE & FARBEN) 25 septembre 1996 (1996-09-25) * revendications 1,3,5 * * exemples *	1,2,5,7,9
X	EP 0 276 482 A (BAYER AG) 3 août 1988 (1988-08-03) * revendications *	1,2,5,8
X	DE 40 16 713 A (BAYER AG) 28 novembre 1991 (1991-11-28) * revendications 1,8,9 *	1,2,5,8
A	US 5 296 524 A (WATERS JULIAN A) 22 mars 1994 (1994-03-22) * revendication 1 * * colonne 6, ligne 64 - colonne 7, ligne 28 * * colonne 7, ligne 61 - colonne 8, ligne 5 *	1
A	DE 35 14 161 A (EUROP CHEMICAL IND) 23 octobre 1986 (1986-10-23) * revendications 1,2 *	1
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
2 février 2000		Niaounakis, M
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>		